



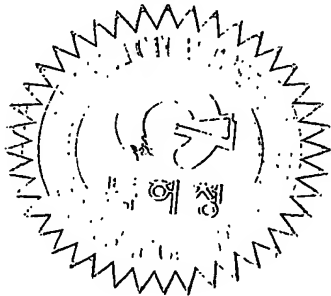
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2003-0054189
Application Number

출원년월일 : 2003년 08월 05일
Date of Application AUG 05, 2003

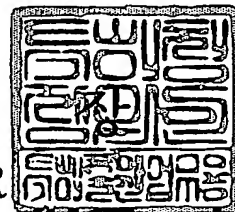
출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2004 년 06 월 09 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2003.08.05
【발명의 명칭】	그라프트 공중합체 라텍스 및 그의 건조 분말 제조방법
【발명의 영문명칭】	Graft Copolymer Latex and Method for Preparing a Dried Powder thereof
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【성명】	조인제
【대리인코드】	9-1999-000606-6
【포괄위임등록번호】	2002-060700-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	오현택
【성명의 영문표기】	O,Hyun Taek
【주민등록번호】	761110-1661029
【우편번호】	515-800
【주소】	전라남도 장성군 장성읍 영천리 133번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	안태빈
【성명의 영문표기】	AHN,Tae Bin
【주민등록번호】	740121-1334910
【우편번호】	480-101
【주소】	경기도 의정부시 가능1동 345-31
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박정태
【성명의 영문표기】	PARK,Jung Tae
【주민등록번호】	740819-1460215

【우편번호】 305-335
【주소】 대전광역시 유성구 궁동 393-3 자연아파트 608호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 유근훈
【성명의 영문표기】 Y00,Keun Hoon
【주민등록번호】 640726-1796518
【우편번호】 555-050
【주소】 전라남도 여수시 안산동 LG도원사택 1동 507호
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 조인제 (인)
【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	6 면	6,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	17 항	653,000 원
【합계】		688,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 그래프트 공중합체 라텍스 및 그의 건조 분말 제조방법에 관한 것으로, 아크릴계 중합체를 포함하는 그래프트 공중합체 라텍스를 제조함에 있어서 계면활성제로서 반응형 계면활성제를 사용하는 라텍스 제조단계와 상기 라텍스 제조단계에서 제조된 그래프트 공중합체 라텍스를 분무 건조하는 건조 분말 제조단계를 포함하여 이루어지며, 본 발명에 의한 그래프트 공중합체 라텍스의 건조 분말 제조방법은 수분 함량은 낮으면서 분말 밀도는 높은 그래프트 공중합체 라텍스의 건조 분말을 제공할 수 있는 효과가 있으며, 또한 이를 포함하는 광택, 인장강도, 및 열안정성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공할 수 있는 효과가 있다.

【색인어】

알킬 아크릴레이트 고무, 방향족 비닐 화합물, 비닐시안 화합물, 강성, 내열성, 내충격성, 반응형 계면 활성제, 분무 건조

【명세서】

【발명의 명칭】

그라프트 공중합체 라텍스 및 그의 건조 분말 제조방법{Graft Copolymer Latex and Method for Preparing a Dried Powder thereof}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 그라프트 공중합체 라텍스 및 그의 건조 분말의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 안정성이 우수하며 고형 중량 분획이 50중량% 이상인 중합체 라텍스를 제조하고, 이 중합체 라텍스를 분무 건조하여 수분 함량은 낮으면서 분말 밀도가 높은 그라프트 공중합체 라텍스의 건조 분말을 제조하는 방법과 이를 포함하는 열안정성이 우수한 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.
- <2> 유화 중합을 통해 제조된 ABS(아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌), MBS(메틸메타크릴레이트/부타디엔/스티렌), ASA(아크릴레이트/스티렌/아크릴로니트릴), AIM(아크릴계 충격보강제) 등은 내충격성, 강성, 유동성 등이 우수하여 각종 플라스틱의 개질제 등으로 폭넓게 사용되고 있다. 이러한 그라프트 공중합체는 유화 중합을 통해서 제조되지만, 다른 수지와 용융 혼련을 위해서 중합체를 건조 분말로 회수할 필요가 있다.
- <3> 통상 유화 중합으로 얻어진 라텍스로부터 중합체 건조 분말을 회수하는 방법으로는 상기 라텍스에 응집제를 가하고 라텍스 중의 그라프트 중합체를 응집시킨 후 탈수 및 건조 과정을 거쳐서 건조 분말을 회수하는 방법이 있다. 응집제를 투여하여 라텍스로부터 중합체 분말을 회

수하는 방법은, 통상 수중에서 중합체 입자를 응석시키기 때문에 중합체를 건조 분체로서 회수하기까지는 응집공정, 응집제의 세척 공정 또는 탈수 공정, 건조공정을 필요로 하고, 설비 비용 및 운전 관리의 관점에서 문제점이 있었다.

<4> 또한 응집공정과 세척 및 탈수 공정에서 과량의 폐수가 발생하며, 응집 공정은 고온에서 실시되기 때문에 과량의 에너지를 필요로 한다. 그리고 염화 알루미늄, 황산 나트륨, 질산 나트륨, 염화 칼슘 등의 무기물염이나 황산 등의 응집제를 투여하여 라텍스로부터 회수된 중합체 분말에는 응집제가 잔류하기 때문에, 발색단 형성, 금형 부착물 발생, 광택 저하 등의 문제점이 있었다.

<5> 중합체 라텍스로부터 중합체를 건조 분말로 회수하는 다른 방법으로는, 중합체 라텍스를 직접 열풍중으로 분무 건조하는 프로세스가 있다. 중합체 라텍스를 열풍중으로 직접 분무하여 건조 분말을 회수하는 프로세스는, 유화 중합을 통해서 제조한 중합체 라텍스로부터 단번에 건조 분말을 얻는 것이 가능한 것으로, 공정이 간략하고, 설치비용, 운전 관리의 관점에서 공업적으로 우위에 있는 프로세스이다.

<6> 분무 건조를 통해 중합체 라텍스로부터 분말을 회수하는 방법은 유럽특허 제1,201,692호에 게재되어 있으며, 고무상의 중량 분획이 90중량%이상인 고 고무 충격 조절제 분말 조성물을 평균 입자 직경이 50%이상 차이가 나는 두 가지의 코어-셸 중합체 입자를 함유하는 라텍스를 분무 건조를 통해 제조하는 방법이 기술되어 있다. 위와 같이 분무 건조를 통해 제조된 고 고무충격 조절제 분말은 콤팩션-프리(compaction-free) 분말을 제공하는데 흐름 보조제를 덜 필요로 한다는 장점을 가진다고 보고하고 있다.

- <7> 일본특허 제2002-363292호는 분무 건조기의 출구부 온도를 제어하고, 폴리머 분말을 분리·회수후 배기 가스의 일부를 응축기에 공급하여 수분을 응축한 후 가열하고 재순환하여 출구부 분말의 폐색이 일어나지 않고, 분무 건조기내의 산소 농도를 5 체적% 이하로 제어하여 중합체 라텍스로부터 분무 건조를 통해 중합체 분말을 회수하는 방법을 게재하고 있다.
- <8> 일본특허 제2002-226595호는 디엔계 그라프트 중합체 라텍스를 건조기내에 분무함과 동시에 건조기 입구부에서 과열 주증기를 보내주어 건조기내에서 디엔계 그라프트 중합체의 자동산화등에 의한 발화의 우려 없이 경제적으로 디엔계 그라프트 중합체 라텍스로부터 분무 건조를 통해 디엔계 그라프트 중합체 분말을 얻는 방법을 게재하고 있다.
- <9> 일본특허 제2001-213969호는 아크릴계 중합체를 주성분으로 한 유화 중합 라텍스를 분무 건조하여 분말을 회수하는 방법에 있어서, 건조용 가열 가스에 과열 수증기를 사용하여 아크릴계 수지 조성물 분말의 분말 표면의 응착을 적게 하고, 용융 혼련시 재분산성이 향상되고, 휘시 아이 발생량을 삭감할 수 있는 방법을 게재하고 있다.
- <10> 기존의 응집제를 투여하여 중합체 분말을 회수하는 공정은 응집, 세척 및 탈수, 건조의 과정으로 이루어져 계면활성제, 전해질 등의 불순물이 대부분 제거된 분말을 획득할 수 있다. 그러나, 분무 건조는 유화 중합을 통해서 제조된 중합체 라텍스에서 수성 분산물을 가열된 가스를 이용하여 제거하여 중합체 건조 분말을 제조하는 공정이기 때문에, 분무 건조를 통해 제조된 분말은 유화중합의 특성상 첨가되는 계면활성제, 전해질 등의 불순물을 과량 함유하게 된다.
- <11> 따라서 분무 건조를 통해서 제조된 건조 분말은 건조 분말에 잔류하는 계면활성제, 전해질 등으로 인해서 열안정성이 나빠지는 문제점이 있었다. 특히 중합체 분말에 잔류하는 계면활성제는 다른 수지와 용융 혼련시 열안정성을 저하시키는 문제점이 있었다.

<12> 비반응형 계면 활성제를 사용하여 중합한 중합체 라텍스를 분무 건조하여 제조한 중합체 건조 분말을 사용하여 다른 수지와 용융 혼련할 경우, 건조 분말에 잔류하는 계면활성제의 이동이 자유롭게 되어 최종 제품의 광택 등의 외관 품질이 떨어지는 현상이 발생한다. 또한 건조 분말에 잔류하여 자유롭게 이동이 가능한 계면활성제는 가소제 역할을 수행하여 최종 제품의 강성을 저하시키는 문제점이 있었다.

<13> 위에 기술된 특허에서는 분무 건조를 통해 제조된 중합체 건조 분말에 잔류하는 계면활성제로 인한 열안정이 저하되는 문제를 해결하는 방법은 제시되지 못하다는 문제점이 있었다.

<14> 본 발명자들은 반응형 계면활성제를 사용할 경우, 소량의 계면활성제는 물리적 흡착이 아닌 화학적 결합을 통해서 라텍스 안정성을 확보할 수 있으며, 반응형 계면활성제를 사용하여 제조한 건조 분말은 다른 수지와 용융 혼련시 계면활성제로 인한 열안정성 저하를 방지할 수 있음을 발견하였다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<15> 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은, 유화 중합시 첨가되는 계면활성제로서 반응형 계면 활성제를 사용하여 라텍스의 안정성이 우수하면서 고형 중량 분획이 50중량% 내지 70중량%인 그래프트 공중합체 라텍스와 상기 그래프트 공중합체 라텍스를 분무 건조하여 건조 분말을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<16> 또한 본 발명은 상기 건조 분말을 포함하는 열안정성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<17> 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

【발명의 구성】

- <18> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- <19> 방향족 비닐 화합물, 비닐 시안 화합물, 및 메틸메타크릴레이트로부터 유도된 단위를 함유한 화합물로 이루어진 군으로부터 1 이상 선택되는 단량체 1 내지 15 중량부, 가교제 0.01 내지 0.5 중량부, 및 그래프팅제 0.01 내지 0.5 중량부를 포함하여 이루어지는 시드 중합체; 알킬 아크릴레이트 단량체 20 내지 70 중량부, 가교제 0.1 내지 1 중량부, 그래프팅제 0.05 내지 0.5 중량부, 및 계면활성제 0.05 내지 2 중량부를 포함하여 이루어지는 코어 중합체; 및 방향족 비닐 화합물 20 내지 60 중량부, 비닐 시안 화합물 10 내지 30 중량부, 및 반응형 계면활성제 0.05 내지 2 중량부로 이루어지는 그래프트 셀 중합체를 포함하여 이루어지는 그래프트 공중합체 라텍스를 제공한다.
- <20> 또한, 본 발명은 시드 중합체 제조단계, 코어 중합체 제조단계 및 그래프트 셀 중합체 제조단계로 이루어진 아크릴계 중합체를 포함하는 그래프트 공중합체 라텍스 제조에 있어서, 상기 그래프트 셀 제조시 계면활성제로서 반응형 계면활성제를 사용하는 그래프트 공중합체 라텍스 제조단계; 및 상기 라텍스 제조단계에서 제조된 그래프트 공중합체 라텍스를 분무 건조하는 건조 분말 제조단계를 포함하여 이루어지는 그래프트 공중합체 라텍스의 건조 분말 제조방법을 제공한다.
- <21> 상기 그래프트 공중합체 라텍스 제조단계는 방향족 비닐 화합물, 비닐 시안 화합물, 및 메틸메타크릴레이트로부터 유도된 단위를 함유한 화합물로 이루어진 군으로부터 1 이상 선택되는 단량체 1 내지 15 중량부, 가교제 0.01 내지 0.5 중량부, 및 그래프팅제 0.01 내지 0.5 중량부를 중합하는 시드 제조단계; 알킬 아크릴레이트 단량체 20 내지 70 중량부, 가교제 0.1 내지 1 중량부, 그래프팅제 0.05 내지 0.5 중량부, 및 계면활성제 0.05 내지 2 중량부를 중합

하는 코어 제조단계; 방향족 비닐 화합물 20 내지 60 중량부, 비닐 시안 화합물 10 내지 30 중량부, 및 반응형 계면활성제 0.05 내지 2 중량부를 중합하는 그래프트 셀 제조단계를 포함하여 이루어질 수 있다.

- <22> 상기 방향족 비닐 화합물은 스티렌, α -메틸스티렌, 파라 메틸스티렌, 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.
- <23> 상기 비닐 시안 화합물은 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴일 수 있다.
- <24> 상기 알킬 아크릴레이트가 부틸 아크릴레이트 또는 에틸 헥실 아크릴레이트일 수 있다.
- <25> 상기 반응형 계면활성제는 아릴기를 포함하는 이온 및 비이온계 반응형 계면활성제, (메타)아크로일기를 포함하는 이온 및 비이온계 반응형 계면활성제, 프로페닐기를 포함하는 이온 및 비이온계 반응형 계면활성제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.
- <26> 상기 그래프트 공중합체 라텍스 제조단계에서 제조된 그래프트 공중합체 라텍스는 고형 중량 분획이 50 중량% 내지 70 중량%일 수 있다.
- <27> 상기 건조 분말 제조단계에서 그래프트 공중합체 라텍스는 총 고형 중량 분획이 50 중량% 내지 70 중량%일 수 있다.
- <28> 상기 그래프트 공중합체 라텍스 제조단계에서 반응형 계면 활성제와 비반응형 계면 활성제를 혼합하여 사용할 수 있다.
- <29> 상기 분무 건조시 건조용 가스의 입구 온도가 150 내지 250℃일 수 있다.
- <30> 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 그래프트 공중합체 라텍스의 건조 분말을 제공한다.

- <31> 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 그래프트 공중합체 라텍스의 건조 분말을 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- <32> 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <33> 본 발명에 사용되는 시드 성분은 유리 전이 온도가 최소한 60℃ 이상인 경질 중합체 형성 단량체로 이루어져 있으며, 방향족 비닐 화합물, 비닐 시안 화합물, 메틸메타크릴레이트로부터 유도된 단위를 함유한 화합물을 단독 또는 2종 이상의 단량체를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.
- <34> 코어 성분은 유리 전이 온도가 0℃ 미만인 적절한 유형의 가교된 알킬 아크릴레이트 중합체이다. 가교된 알킬 아크릴레이트 중합체는 바람직하게는 유리 전이 온도가 -20℃ 미만, 특히 -30℃ 미만이어야 한다. 알킬 아크릴레이트 중합체의 유리 전이 온도는 예를 들어 DSC 방법에 의해 측정될 수 있다.
- <35> 본 발명에 사용되는 상기 알킬 아크릴레이트 단량체는 알킬 부분에 2 내지 8개의 탄소원자, 바람직하게는 4 내지 8개의 탄소원자를 갖는 알킬 아크릴레이트로서 부틸 아크릴레이트와 에틸 헥실 아크릴레이트가 특히 적당하다.
- <36> 본 발명에 사용되는 방향족 비닐 화합물은 스티렌 모노머 유도체를 사용하는 것이 바람직하며, 그 예로 스티렌, α -메틸스티렌, 파라 메틸스티렌 또는 비닐톨루엔 등을 사용할 수 있다. 또한 본 발명에 사용되는 비닐 시안 화합물은 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴 등을 사용하는 것이 바람직하다.

- <37> 본 발명에서 제조된 건조 분말과 용융 혼련 가능한 경질 매트릭스는 유리전이 온도가 최소한 60℃ 이상인 경질 중합체 형성 단량체로 이루어져 있으며, 방향족 비닐 화합물, 비닐 시안 화합물, 메틸메타크릴레이트로부터 유도된 단위를 함유한 화합물, 폴리카보네이트 중합체를 형성할 수 있는 화합물 등을 단독, 또는 2종 이상의 단량체를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.
- <38> 본 발명에 사용되는 반응형 계면활성제는 중합중 단량체와 반응이 가능한 2중 결합을 가지고 있는 계면활성제이며, 구체적으로는 아릴기를 포함하는 이온 및 비이온계 반응형 계면활성제, (메타)아크로일기를 포함하는 이온 및 비이온계 반응형 계면활성제, 프로페닐기를 포함하는 이온 및 비이온계 반응형 계면활성제 등이 있다. 반응형 계면활성제를 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.
- <39> 본 발명에 사용되는 반응형 계면활성제는 0.05 내지 2 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 반응형 계면활성제를 2 중량부 이상 사용할 경우 열안정성과 충격강도가 저하되는 문제점이 발생한다. 특히 그래프트 셀 제조시 반응형 계면활성제를 2 중량부 이상 사용할 경우 그래프트 되지 아니한 자유 중합체가 과량 생성되어 충격강도, 광택이 저하되는 문제가 발생한다.
- <40> 본 발명의 그래프트 공중합체 라텍스 제조방법을 더욱 자세하게 설명하면 다음과 같다.
- <41> 시드 제조
- <42> 시드인 가교된 경질 중합체는 그래프트 공중합체 라텍스의 제조에 사용되는 총 단량체 100 중량부를 기준으로 방향족 비닐 화합물 1 내지 15 중량부, 비닐 시안 화합물 0.1 내지 5

중량부에 가교제 0.01 내지 0.5 중량부와 그래프팅제 0.01 내지 0.5 중량부를 가하여 중합한다

<43> 상기 가교된 경질 중합체 시드의 제조반응은 유화 중합 단독 또는 무유화 중합과 유화 중합을 적절히 혼합하여 시키는 방법이 가능하며, 단량체 투입방법도 일괄투입과 연속투입을 각각 단독 사용하거나 또는 두 가지를 병행하는 것이 가능하다.

<44> 상기 가교된 경질 중합체 시드 제조에 사용되는 단량체는 방향족 비닐 화합물, 비닐 시안 화합물, 메틸메타크릴레이트로부터 유도된 단위를 함유한 화합물을 단독 또는 2종 이상의 단량체를 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

<45> 코어 제조

<46> 코어인 가교된 알킬 아크릴레이트 고무 중합체는 그래프트 공중합체 라텍스의 제조에 사용되는 총 단량체 100 중량부를 기준으로 상기 가교된 경질 중합체 시드의 존재하에 알킬 아크릴레이트 단량체 20 내지 70 중량부에 가교제 0.1 내지 1 중량부와 그래프팅제 0.05 내지 0.5 중량부를 가하여 중합한다.

<47> 상기 시드와 코어 제조시 사용되는 가교제는 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3 부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6 헥산디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리메타크릴레이트, 또는 트리메틸올 메탄 트리아크릴레이트 등을 사용할 수 있으며, 상기 그래프팅제는 알릴 메타크릴레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리알릴 아민 또는 디알릴 아민 등을 사용할 수 있다.

<48> 상기 가교된 알킬 아크릴레이트 고무의 제조반응은 유화 중합 단독 또는 무유화 중합과 유화 중합을 적절히 혼합하여 시키는 방법이 가능하며, 단량체 투입방법도 일괄투입과 연속투입을 각각 단독 사용하거나 또는 두 가지를 병행하는 것이 가능하다.

<49> 그라프트 셀 제조

<50> 그라프트 셀인 가교되지 아니한 방향족 비닐 화합물-비닐 시안 화합물 공중합체는 상기 알킬 아크릴레이트 고무중합체(코어)의 존재하에 그라프트 공중합체 라텍스의 제조에 사용되는 총 단량체 100 중량부를 기준으로 방향족 비닐 화합물 20 내지 60 중량부, 비닐 시안 화합물 10 내지 30 중량부를 가하여 중합한다.

<51> 상기 그라프트 셀의 제조반응은 유화 중합이 바람직하며, 또한 그라프트 반응시 유화제를 포함하는 혼합 모노머는 연속투입방법으로 투입하는 것이 바람직하다.

<52> 본 발명의 그라프트 중합체의 분자량을 조절하기 위해서 분자량 조절제를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 3급 도데실 머캅탄을 사용하는 것이 좋다.

<53> 상기 시드, 코어, 그라프트 셀을 포함하는 최종 그라프트 공중합체 라텍스는 특정 고형 중량 분획을 요구하지 않음에도 불구하고, 45중량% 이상의 중합체 농도를 갖는 것이 분무 건조 공정에서 경제적으로 유리하다는 사실을 발견했다. 따라서, 본 발명에서는 상기 그라프트 공중합체 라텍스의 고형 중량 분획은 45중량% 이상 75중량% 이하, 바람직하게는 50중량% 이상 70중량% 이하이다.

<54> 그라프트 공중합체 분말 제조

- <55> 본 발명에서 제조된 그라프트 공중합체 라텍스를 건조기내에 분무함과 동시에, 건조기 상층부 또는 하부로부터 건조용 가스를 주입시켜 건조된 그라프트 공중합체 분말을 회수할 수 있다. 건조 가스는 가열된 공기 또는 질소가 바람직하며, 과열 수증기를 사용할 수 있다. 상기 라텍스를 분무를 통해 미립화 하는 방법으로는 압력 분무 노즐을 이용한 분무 방식 또는 회전 디스크를 이용한 분무 방식이 적용 가능하다.
- <56> 그라프트 공중합체 입자의 건조기내에서의 산화 방지를 위해 분무한 그라프트 공중합체 라텍스에 적당한 산화 방지제나 첨가제 등을 가하고 분무 건조하는 것도 가능하다. 또한 건조 분체의 부피 비중 등의 분체 성능을 향상 시키기 위해서 실리카, 활석, 탄산 칼슘, 등의 분말 형태의 무기질을 첨가하여 분무 건조하는 것도 가능하다.
- <57> 분무 건조시 건조용 가스의 입구 온도는 250℃미만이 바람직 하다. 건조용 가스의 입구 온도의 특별한 제한은 없지만, 150 내지 250℃가 바람직 하다. 특히 그라프트 공중합체 라텍스의 고형 중량 분획이 높아질수록 건조용 가스의 입구 온도를 낮출 수 있다. 그라프트 공중합체 라텍스의 고형 중량 분획이 55% 이상일 경우 건조 가스의 입구 온도를 170℃로하여 건조기를 운전하는 것이 가능하다.
- <58> 이하 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<59> [실시예 1]

<60> 시드 제조

<61> 반응기에 스티렌 8 중량부, 나트륨 도데실 설페이트 0.01 중량부, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.04 중량부, 알릴 메타크릴레이트 0.02 중량부, 증류수 32 중량부를 일괄 투입하고, 70℃까지 승온시킨 후, 칼륨 퍼설페이트 0.05 중량부를 넣어 반응을 개시시켰다.

<62> 이후 1시간 동안 70℃를 유지하면서 반응시켜 시드를 제조하였다.

<63> 코어 제조

<64> 상기 시드 라텍스의 존재하에, 부틸 아크릴레이트 50 중량부, Hitenol BC-10 (Daiichi Kogyo Seiyaku 회사의 제품) 0.3 중량부, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.2 중량부, 알릴 메타크릴레이트 0.1 중량부, 증류수 20 중량부 및 칼륨 퍼설페이트 0.05 중량부를 혼합한 혼합물을 70℃에서 4시간 동안 연속 투입하고, 투입 종료 후 1시간 동안 더 중합을 실시하였다.

<65> 그라프트 셸 제조

<66> 상기 아크릴레이트 고무중합체 존재 하에 스티렌 30.24 중량부, 아크릴로니트릴 11.76 중량부, Hitenol BC-10 (Daiichi Kogyo Seiyaku 회사의 제품) 0.6 중량부, 칼륨 퍼설페이트 0.1 중량부, 3급 도데실 머캅탄 0.1 중량부 및 증류수 30 중량부로 혼합한 혼합물을 70℃에서 4시간 동안 연속 투입하면서 중합반응을 실시하였다. 또한 중합전환율을 높이기 위하여 투입 종료 후 75℃로 승온시킨 후 1시간 동안 더 반응시키고 60℃까지 냉각시켰다. 반응 종료 후 수득한 최종 그라프트 공중합체 라텍스 내의 총 고평 중량 분획은 55%를 나타내었다.

<67> 상기의 중합된 그라프트 공중합체 라텍스의 안정성은 중합후 반응조 안의 생성된 응고물을 회수, 건조하여 생성 응고물을 다음과 같은 수학적식에 의하여 측정하였다.

- <68> 생성 응고물 = (반응조 안의 생성 응고물 무게)/(투여된 총 단량체의 무게) × 100
- <69> 상기 수득된 그라프트 공중합체 라텍스에 산화 방지제 및 안정제를 투여한 후 하기와 같은 조건으로 분무 휠이 장착된 분무 건조기를 사용하여 분무 건조하였다. 분무 휠의 분당 회전 속도는 10,000rpm, 라텍스 공급속도는 50g/min, 건조공기 온도는 170℃이었으며, 분말 온도는 60℃이었다.
- <70> 상기 분무 건조된 분말의 수분 함량은 0.05%이었고, 분말밀도는 0.55g/cm³이었다.
- <71> 상기 수득된 그라프트 공중합체 분말 40 중량부와 경질 매트릭스로 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(LG화학제품, 제품명: 92HR) 60중량부에 활제 1 중량부, 산화방지제 0.5 중량부 및 자외선 안정제 0.5 중량부를 첨가하고 혼합하였다. 이를 220℃의 실린더 온도에서 40파이 압출혼련기를 사용하여 펠렛 형태로 제조하고, 이 펠렛으로 사출하여 물성시편을 제조하였다. 이를 이용하여 하기와 같이 물성을 측정하고, 하기 표 1에 생성 응고물, 수분함량, 분말 밀도와 함께 나타내었다.
- <72> ㄱ) 아이조드 충격강도(1/4" notched at 23 °C, kg·cm/cm) - ASTM D256에 의거하여 측정하였다.
- <73> ㄴ) 인장강도(50 mm/min, kg/cm²) - ASTM D638에 의거하여 측정하였다.
- <74> ㄷ) 광택 (45° 각도) - ASTM D528에 의거하여 측정하였다.
- <75> ㄹ) 열안정성 - 압출혼련기를 사용하여 제조된 펠렛을 성형 온도 250℃의 사출 성형기내에 15 분간 체류 시킨 후, 성형한 시편에 대해 하기 수학적식으로 변색된 정도를 표 1에 나타내었다.

<76> 【수학식 1】
$$\Delta E = \sqrt{(L-L')^2 + (a-a')^2 + (b-b')^2}$$

<77> 여기서, ΔE 는 체류 전후의 Hunter Lab값의 산술평균 값이며, 값이 0에 가까울수록 체류 열안정성이 좋음을 나타낸다.

<78> [실시예 2]

<79> 상기 실시예 1에서 코어 제조시 계면 활성제로서 Hitenol BC-10 (Daiichi Kogyo Seiyaku 회사의 제품) 0.3 중량부 대신에 나트륨 도데실 설페이트 0.3 중량부를 사용한 것을 제외 하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

<80> [실시예 3]

<81> 상기 실시예 1에서 코어와 그래프트 셀 제조시 계면 활성제로서 Hitenol BC-10(Daiichi Kogyo Seiyaku 회사의 제품) 0.3 중량부, 0.6 중량부 대신에 각각 UFO MM (Toagosei 회사의 제품) 0.3 중량부, 0.6 중량부를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

<82> [실시예 4]

<83> 상기 실시예 1에서 코어와 그래프트 셀 제조시 계면 활성제로서 Hitenol BC-10(Daiichi Kogyo Seiyaku 회사의 제품) 0.3 중량부, 0.6 중량부 대신에 코어 제조시 sodium dodecyl allyl sulfosuccinate(Henkel 회사의 제품, 상품명 TREM LF-40) 0.3 중량부를 사용하고 그래프트 셀 제조시 sodium dodecyl allyl sulfosuccinate(Henkel 회사의 제품, 상품명 TREM LF-40)

0.3 중량부, 로진산 칼륨 0.3 중량부를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

<84> [실시예 5]

<85> 상기 실시예 1에서 분무 건조시, 스테아레이트 코팅된 칼슘 카보네이트 입자를 첨가해 준 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

<86> [실시예 6]

<87> 상기 실시예 1에서 시드 제조시 스티렌 8 중량부 대신에 메틸메타크릴레이트 8 중량부를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

<88> [실시예 7]

<89> 상기 실시예 1에서 시드 제조시 스티렌 8 중량부 대신에 메틸메타크릴레이트 7 중량부, 아크릴로니트릴 1 중량부를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

<90> [비교예 1]

<91> 상기 실시예 1에서 코어와 그래프트 셀 제조시 계면 활성제로서 Hitenol BC-10(Daiichi Kogyo Seiyaku 회사의 제품) 0.3 중량부, 0.6 중량부 대신에 코어 제조시 sodium dioctyl

sulfosuccinate 0.3 중량부, 그라프트 셀 제조시 올레인산 칼륨 0.6 중량부를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

<92> [비교예 2]

<93> 상기 실시예 1에서 코어와 그라프트 셀 제조시 각각 증류수 20 중량부, 30 중량부 대신에 코어 제조시 증류수 45 중량부, 그라프트 셀 제조시 증류수 70 중량부를 사용하여 총 고형 중량 분획 40중량%의 그라프트 중합체 라텍스를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

<94> [비교예 3]

<95> 상기 실시예 1에서 코어와 그라프트 셀 제조시 계면 활성제로서 Hitenol BC-10(Daiichi Kogyo Seiyaku 회사의 제품) 0.3 중량부, 0.6 중량부 대신에 코어 제조시 sodium dioctyl sulfosuccinate 0.6 중량부, 그라프트 셀 제조시 올레인산 칼륨 1.5 중량부를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

<96> [비교예 4]

<97> 상기 비교예 3에서 분무 건조시 건조공기 온도를 200℃, 분말 온도를 60℃로 조절한 것을 제외하고는 상기 비교예 3과 동일한 방법으로 실시하였다.

<98> [비교예 5]

<99> 상기 실시예 1에서 코어와 그래프트 셀 제조시 계면 활성제로서 Hitenol BC-10(Daiichi Kogyo Seiyaku 회사의 제품) 0.3 중량부, 0.6 중량부 대신에 코어 제조시 2.5 중량부, 그래프트 셀 제조시 2.5 중량부를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

<100> [비교예 6]

<101> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조한 그래프트 중합체 라텍스에 산화 방지제 및 안정제를 투여한 후 80℃에서 염화 칼슘 수용액으로 응집시킨후 탈수 및 건조 과정을 거쳐 건조 분말을 얻었다. 얻어진 분말은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 압출혼련 및 사출 과정을 물성 시편을 제조하고 물성을 측정하였다.

<102> 【표 1】

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
생성 응고물	0.14	0.16	0.13	0.16	0.14	0.14	0.16	5.8	0.09	2.5	2.5	0.14	0.14
수분 함량	0.05	0.05	0.06	0.05	0.04	0.05	0.06	0.06	0.23	0.10	0.05	0.1	0.07
분말 밀도	0.55	0.54	0.55	0.56	0.58	0.55	0.54	0.55	0.51	0.51	0.52	0.52	0.35
충격 강도	28	26	28	25	25	28	27	20	25	22	23	15	27
인장 강도	550	580	540	570	580	560	570	490	510	490	490	510	550
광택	95	97	94	96	93	96	96	85	91	89	88	54	93
열변색	2.8	3.0	2.6	2.6	2.6	2.7	2.7	6.3	3.5	7.1	6.8	6.3	2.7

<103> 상기 표 1의 실시예에서 반응형 계면활성제를 사용하여 제조한 고휘중량 분획이 55%인 그래프트 공중합체 라텍스는 라텍스의 안정성이 우수하며, 상기의 라텍스를 분무 건조하여 제

조된 건조분말은 분말밀도는 높으면서 수분 함량은 낮으며, 상기 건조분말을 포함하는 열가소성 수지는 인장강도, 광택, 열안정성이 우수하다는 장점을 가진다. 특히 비반응형 계면활성제를 사용하여 그라프트 공중합체 라텍스를 제조한 비교예 1, 3 및 4는 라텍스 안정성, 인장강도, 광택, 열안정성이 취약하며, 제조된 그라프트 공중합체 라텍스의 고형중량 분획이 40%인 비교예 2는 수분 함량이 높아서 건조 생산성이 떨어지며, 반응형 계면활성제를 코어와 그라프트 셀 제조시 각각 2.5 중량부를 사용한 비교예 5는 수분 함량이 높으며, 충격강도와 광택이 취약하며, 제조된 그라프트 공중합체 라텍스를 염화칼슘 수용액으로 응집하여 탈수 건조 과정을 거쳐 건조분말을 제조한 비교예 6은 분말밀도가 낮다는 단점이 있었다.

【발명의 효과】

<104> 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명의 그라프트 공중합체 라텍스의 건조 분말 제조방법은, 반응형 계면활성제를 사용하여 제조한 그라프트 공중합체 라텍스를 분무 건조를 통해 건조 분말을 제조한 것으로써 이와 같이 제조된 그라프트 공중합체 라텍스의 건조분말은 수분 함량은 낮으면서 분말 밀도는 높은 효과가 있으며, 또한 본 발명의 상기 그라프트 공중합체 라텍스의 건조 분말을 포함하는 열가소성 수지 조성물은 내충격성, 인장강도, 및 광택이 우수하며 특히 열안정성이 우수한 효과가 있는 유용한 발명인 것이다.

<105> 상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

방향족 비닐 화합물, 비닐 시안 화합물, 및 메틸메타크릴레이트로부터 유도된 단위를 함유한 화합물로 이루어진 군으로부터 1 이상 선택되는 단량체 1 내지 15 중량부, 가교제 0.01 내지 0.5 중량부, 및 그래프팅제 0.01 내지 0.5 중량부를 포함하여 이루어지는 시드 중합체;

알킬 아크릴레이트 단량체 20 내지 70 중량부, 가교제 0.1 내지 1 중량부, 그래프팅제 0.05 내지 0.5 중량부, 및 계면활성제 0.05 내지 2 중량부를 포함하여 이루어지는 코어 중합체; 및

방향족 비닐 화합물 20 내지 60 중량부, 비닐 시안 화합물 10 내지 30 중량부, 및 반응형 계면활성제 0.05 내지 2 중량부로 이루어지는 그래프트 셀 중합체;

를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 방향족 비닐 화합물이 스티렌, α -메틸스티렌, 파라 메틸스티렌, 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택됨을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 비닐 시안 화합물이 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴임을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 알킬 아크릴레이트가 부틸 아크릴레이트 또는 에틸 헥실 아크릴레이트임을 특징으로 하는 그라프트 공중합체 라텍스.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 반응형 계면활성제가 아릴기를 포함하는 이온 및 비이온계 반응형 계면활성제, (메타)아크로일기를 포함하는 이온 및 비이온계 반응형 계면활성제, 프로페닐기를 포함하는 이온 및 비이온계 반응형 계면활성제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택됨을 특징으로 하는 그라프트 공중합체 라텍스.

【청구항 6】

시드 중합체 제조단계, 코어 중합체 제조단계 및 그라프트 셀 중합체 제조단계로 이루어진 아크릴계 중합체를 포함하는 그라프트 공중합체 라텍스 제조에 있어서, 상기 그라프트 셀 제조시 계면활성제로서 반응형 계면활성제를 사용하는 그라프트 공중합체 라텍스 제조단계; 및

상기 라텍스 제조단계에서 제조된 그라프트 공중합체 라텍스를 분무 건조하는 건조 분말 제조단계;

를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 그라프트 공중합체 라텍스의 건조 분말 제조방법.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서,

상기 그래프트 공중합체 라텍스 제조단계가 방향족 비닐 화합물, 비닐 시안 화합물, 및 메틸메타크릴레이트로부터 유도된 단위를 함유한 화합물로 이루어진 군으로부터 1 이상 선택되는 단량체 1 내지 15 중량부, 가교제 0.01 내지 0.5 중량부, 및 그래프팅제 0.01 내지 0.5 중량부를 중합하는 시드 제조단계; 알킬 아크릴레이트 단량체 20 내지 70 중량부, 가교제 0.1 내지 1 중량부, 그래프팅제 0.05 내지 0.5 중량부, 및 계면활성제 0.05 내지 2 중량부를 중합하는 코어 제조단계; 방향족 비닐 화합물 20 내지 60 중량부, 비닐 시안 화합물 10 내지 30 중량부, 및 반응형 계면활성제 0.05 내지 2 중량부를 중합하는 그래프트 셸 제조단계를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 건조 분말 제조방법.

【청구항 8】

제 6 항에 있어서,

상기 방향족 비닐 화합물이 스티렌, α -메틸스티렌, 파라 메틸스티렌, 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택됨을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 건조 분말 제조방법.

【청구항 9】

제 6 항에 있어서,

상기 비닐 시안 화합물이 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴임을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 건조 분말 제조방법.

【청구항 10】

제 6 항에 있어서,

상기 알킬 아크릴레이트가 부틸 아크릴레이트 또는 에틸 헥실 아크릴레이트임을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 건조 분말 제조방법.

【청구항 11】

제 6 항에 있어서,

상기 반응형 계면활성제가 아릴기를 포함하는 이온 및 비이온계 반응형 계면활성제, (메타)아크로일기를 포함하는 이온 및 비이온계 반응형 계면활성제, 프로페닐기를 포함하는 이온 및 비이온계 반응형 계면활성제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택됨을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 건조 분말 제조방법.

【청구항 12】

제 6 항에 있어서,

상기 그래프트 공중합체 라텍스 제조단계에서 제조된 그래프트 공중합체 라텍스의 고형 중량 분획이 50 중량% 내지 70 중량%임을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 건조 분말 제조방법.

【청구항 13】

제 6 항에 있어서,

상기 건조 분말 제조단계에서 그래프트 공중합체 라텍스의 총 고형 중량 분획이 50 중량% 내지 70 중량%임을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 건조 분말 제조방법.

【청구항 14】

제 6 항에 있어서,

상기 그래프트 공중합체 라텍스 제조단계에서 반응형 계면 활성제와 비반응형 계면 활성제를 혼합하여 사용함을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 건조 분말 제조방법.

【청구항 15】

제 6 항에 있어서,

상기 분무 건조시 건조용 가스의 입구 온도가 150 내지 250℃임을 특징으로 하는 그래프트 공중합체 라텍스의 건조 분말 제조방법.

【청구항 16】

제 6 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 의하여 제조된 그래프트 공중합체 라텍스의 건조 분말.

【청구항 17】

제 6 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 의하여 제조된 그래프트 공중합체 라텍스의 건조 분말을 포함하는 열가소성 수지 조성물.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.